(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 196 41 023 A 1**

(51) Int. Cl.[6]: B 22 F 3/10

(21) Aktenzeichen: 196 41 023.1
(22) Anmeldetag: 4. 10. 96
(43) Offenlegungstag: 10. 4. 97

DE 196 41 023 A 1

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

07.10.95 SG 9501510-3

(71) Anmelder:

National University of Singapore, Singapur/Singapore, SG

(74) Vertreter:

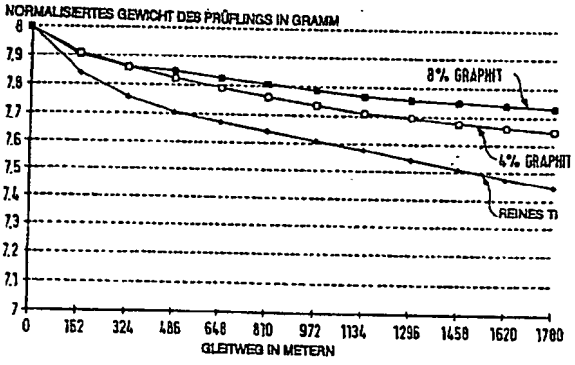
Heinz H. Puschmann & Uwe R. Borchert, 80331 München

(72) Erfinder:

Teoh, Swee Hin, Singapur/Singapore, SG;
Thampuran, Rajendran, Singapur/Singapore, SG;
Hong, James Goh Cho, Singapur/Singapore, SG

(54) Titan-Graphit Sinterverbundwerkstoff mit verbesserter Verschleißfestigkeit und niedrigem Reibungskoeffizienten

(57) Ein Sinterprozeß zur Herstellung von Titan-Graphit mit erhöhter Verschleißfestigkeit und verringertem Reibungskoeffizienten, wobei der Titan-Graphit-Verbundwerkstoff eine Drei-Phasenstruktur aufweist mit kontrollierter Änderung der Porosität und einem Graphit-Schmierfilm, mit den Verfahrensschritten: Sintern einer Mischung aus Titan- und Graphitpulver mit einem variablen Graphitanteil von 4% bis 8% bei Temperaturen von etwa 800°C bis 1600°C während einer Zeit von etwa einer 1/2 bis 2 Stunden unter einem Verdichtungsdruck von 0,17 bis 0,62 MPa. Solche Verbundwerkstoffe finden in der biomedizinischen Technik und in anderen technischen Bereichen wegen ihrer biologischen Verträglichkeit, ihrer Festigkeit und ihrer höheren Verschleißfestigkeit Verwendung, vgl. Fig. 2.



DE 196 41 023 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

Die Erfindung betrifft einen gesinterten Titan-Graphit Verbundwerkstoff mit einer dreiphasigen Struktur und insbesondere ein pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von hochverschleißfesten Verbundwerkstoffen, auch mit poröser Struktur, mit guten Schmiereigenschaften und mit einem Graphit-Schmierfilm, der sich für den Einsatz in der Biomedizin und in anderen industriellen Bereichen eignet.

STAND DER TECHNIK

In vielen Anwendungsgebieten, insbesondere in der Raumfahrt, beim Überschallflug, bei hitzebeständigen und biologischen Werkstoffen sind neue Verarbeitungskonzepte für derartige Werkstoffe erforderlich, um Werkstoffe zu entwickeln, die unter optimalen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Beanspruchung und Umweltbelastungen funktionstüchtig sind. Bei herkömmlichen Werkstoffen wie Aluminium, Titan und ihren jeweiligen Legierungen und Stahl sind zwar einige der erforderlichen Eigenschaften vereinigt, wie hohe Festigkeit, Temperaturfestigkeit und ein hoher Modulwert, doch bedürfen sie häufig einer weiteren Verarbeitung zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften wie z. B. Nitrierung der Oberfläche von Titan, um dadurch die Verschleißfestigkeit zu erhöhen. Die herkömmlichen Verfahren sind meist teuer und verlangen langwierige Versuche, um die gewünschten Materialeigenschaften zu entwickeln.

Ein wesentlicher Vorteil der Pulvermetallurgie sind die niedrigen Kosten für die Herstellung der Werkstoffe. Die Technologie ist alt, findet jetzt aber auch Anwendung bei beispielsweise ölimprägnierten porösen Bronzelagern. Zwei Methoden stehen in der Pulvermetallurgie für die Herstellung von Legierungen zur Verfügung. Die erste besteht in der Sinterung der in Pulverform vorliegenden Legierungsbestandteile, so daß das Endprodukt meist erheblich billiger herzustellen ist als mit anderen Verfahren und die zweite in der Sinterung von zwei oder mehr unterschiedlichen Pulvern, bei der die Steuerung des Sinterungsprozesses die Interdiffusion der einzelnen Pulver verhindert und das Endprodukt somit an spezielle Einsatzanforderungen anpaßbar ist.

Die kinetischen Abläufe und andere Einflüsse beim Sintern von binären Pulvern sind durch zahlreiche Untersuchungen ausreichend bekannt geworden (1), deren Ziel es im wesentlichen ist, vollkommene Homogenität im Pulvergemisch zu erreichen und daß sich kein Bestandteil von der gesamten Masse entmischt. Beispielsweise sollte aus Eisen-Nickellegierungen (2) ein homogener Werkstoff aus Eisen und Nickel herstellbar sein im Gegensatz zu Nickel als ein Niederschlag im Eisen.

Pulver aus Titan, Titancarbid oder Graphit in Kombination mit anderen sind bereits untersucht worden (3, 4, 5), allerdings nicht bei der Herstellung eines drei Phasen aufweisenden Verbundwerkstoffes. Bisherige Versuche dienten vor allem der Kenntnis über stöchiometrische Zusammenhänge bei der Diffusion zwischen den einzelnen Stoffen. Im Bezugsdokument (4) wurden beispielsweise reine Titan- und Graphitpulver verwendet, um die stöchiometrischen Zusammenhänge zu bewerten, die eine vollständige Homogenisierung zur Folge haben und als Endprodukt Titancarbid liefern. Titancarbid ist ein bekannter hitzebeständiger und sehr verschleißfester Werkstoff (6) und die zuvor erwähnten Versuche galten der Entwicklung eines derartigen Keramikpulvers auf metallurgischem Wege.

Für bestimmte Anwendungszwecke, beispielsweise in Biomaterial, bedarf es eines Verbundwerkstoffes, bei dem die einzelnen Phasen die Bioverträglichkeit und die mechanische Festigkeit nicht beeinträchtigen und die dennoch verschleißfest sind und gute Schmiereigenschaften aufweisen. Zum patentierten Stand der Technik gehören beispielsweise Sinterwerkstoffe, die speziell im Hinblick auf größere mechanische Festigkeit und Abriebfestigkeit entwickelt wurden, wie in den Patenten von Kinzoku (JP 55-18508) und Gijutsu und Honbu (JP 56-25946) beschrieben.

Wenn Pulver unterschiedlicher Art zu verwenden sind, bestehen die aufgrund des Stofftransports der unterschiedlichen Pulver geformten Preßlinge aus einem pulvermetallurgischen Stoff, der unterschiedliche Phasen umfaßt. Pulvergemische werden seit Jahren verwendet (German RM, Pulvermetallurgie, Metal Powder Industries Federation in Princeton, New York, 1984), und zwar meist für die Entwicklung verbesserter Schneidwerkzeuge.

Der besondere Vorteil liegt darin, daß Bauteile mit maßgerechten anwendungspezifischen Eigenschaften herstellbar sind.

AUFGABE DER ERFINDUNG

Aufgabe der Erfindung ist es, ein pulvermetallurgisches Verfahren für die Herstellung von Sinter-Verbundwerkstoffen aus Titan — Titancarbid — Graphit zu schaffen, bei denen die Porosität und Verschleißfestigkeit an spezifische Forderungen anpaßbar sind.

Durch die Erfindung soll ferner ein poröser, hochverschleißfester und bioverträglicher Werkstoff zur Verwendung für Prothesen in der Biomedizin geschaffen werden. Desweiteren soll durch die Erfindung ein Titan-Graphit Verbundwerkstoff geschaffen werden, dessen Dichte, Festigkeit und Verschleißfestigkeit für andere industrielle Anwendungen anpaßbar ist.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Verschleißfeste Titan-Verbundwerkstoffe werden durch Sintern von reinen Titan- und Graphitpulvern herge-

stellt. Hierbei wird der Sinterprozeß so gesteuert, daß ein Dreiphasen-Verbundwerkstoff entsteht, der Anteile aus reinem Titan enthält, das für die gesamte mechanische Festigkeit sorgt, Titancarbid, das für die sehr Verschleißfeste Phase steht und freies Graphit mit den bekannten Schmiereigenschaften, das außerdem die Verschleißfestigkeit und die Schmiereigenschaften eines solchen Verbundwerkstoffes verbessert.

Weitere Anwendungen, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachstehenden ausführlichen Beschreibung sowie aus den praktischen Anwendungsbeispielen.

FIGURENBESCHREIBUNG

Es zeigen:

Fig. 1 einen typischen Heizzyklus für das Sinterverfahren nach der Erfindung

Fig. 2 die Verschleißfestigkeit des Verbundwerkstoffes nach der Erfindung im Vergleich zu reinem Sintertitan, und

Fig. 3 den Reibungskoeffizienten einzelner Verbundwerkstoffe mit einem Graphitanteil von 8%.

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Nach der Erfindung werden reines Titanpulver und Graphitpulver vermischt und unter den nachstehenden Verfahrensbedingungen verdichtet und gesintert, um eine Reihe von dreiphasigen Titan-Graphit-Verbundwerkstoffen mit großer Verschleißfestigkeit und geringen Reibungseigenschaften zu erzeugen.

Graphit ist eine allotrope Modifikation des Kohlenstoffs, dessen Schmiereigenschaften bekannt sind. Hieraus ergibt sich die Verwendung von Graphit zur Herstellung einer harten, abriebfesten Titancarbid-Phase. Durch Steuerung der Sintertemperatur wandern die Kohlenstoffatome in das Titan und bilden Titancarbid. Titancarbid ist zwar ein harter Werkstoff, weist aber in seinen mechanischen Eigenschaften hinsichtlich Bruch- und Zugfestigkeit Mängel auf. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, wenn reines Titan den mengenmäßig größten Anteil des Gemenges ausmacht. Um dies zu erreichen, muß eine vollständige Auflösung der Kohlenstoffatome durch Steuerung der Verfahrensschritte unterbunden werden.

Bei biomedizinischen Anwendungen, beispielsweise für Hüft- und Knieprothesen, ist eine poröse Struktur meist wünschenswert, damit Knochensubstanz eindringen kann. Die gesinterten Preßlinge, deren Entwicklung in den nachstehenden Abschnitten beschrieben wird, weisen Poren auf, um den typischen Anforderungen an orthopädische Biowerkstoffe zu entsprechen.

AUSWAHL DER PULVER

Verwendet wurde handelsübliches reines Titan und Graphit für die Pulvermischung. Die in den Pulvern nachgewiesenen Anteile sind in Tabelle 1 (a) und (b) aufgeführt. Die Teilchengröße im reinen Titanpulver betrug im Durchschnitt 150 µm und die Teilchenform war unregelmäßig, flockig und faserig. Die durchschnittliche Teilchengröße der Graphitpulver betrug 100 µm mit unregelmäßiger und faseriger Form.

Preßlinge mit Graphit Gewichtsanteilen von 8% und 4% wurden hergestellt. Hierzu wurden die Pulver gemischt im Gesamtgewicht von 10 g. Abweichungen beim Pulvergewicht machten weniger als 0,005 g aus. Die 10 g Anteile an Titan und Graphitpulver wurden in einem Y-Kegel-Mischer bei 30 UPM während einer Stunde gemischt, um eine gute Durchmischung zu erreichen.

Tabelle 1(a)

Typische Anteile von Spurenelementen in reinem Titanpulver

Elemente	Anteile nachgewiesener Spurenelemente in Titan (ppm)
Eisen	0,2
Aluminium	0,2
Mangan	0,3
Chrom	0,2

Tabelle 1(b)

Typische Anteile von Spurenelementen in reinem Graphitpulver

Elemente	Anteile nachgewiesener Spurenelemente (ppm)
Aluminium	0,2
Eisen	0,2
Mangan	0,3
Silikon	0,2

VERDICHTEN

Unterschiedliche Pulvergemische mit 8% und 4% Graphitanteil wurden mit unterschiedlichem Druck verdichtet, nämlich mit 5, 10, 14 und 18 Tonnen. Das Komprimieren erfolgte in einer Hydraulikpresse mit Formenstempel und in zunehmenden Schritten von 2, 5, 8, 10, 12, 14, 16 und 18 Tonnen, um die Partikelwanderung und -neuordnung zu unterstützen.

Untersuchungen über das Verdichtungsverhalten von Graphit-Titan Pulvergemischen zeigten, daß der maximal zulässige Graphitanteil bis zum Bruch während der Kornprimierung etwa 8% betrug. Die zweite Reihe der Preßlinge mit 4% Graphitanteil wurde gewählt, um den Einfluß von Graphit auf die Verschleißfestigkeit dieser Verbundwerkstoffe zu ermitteln.

SINTERN

Das Sintern erfolgt in einem Vakuumofen (carbolite) unter 10^{-6} mbar. Die Preßlinge wurden in ein Keramikrohr (von 10 cm Länge) eingesetzt und die Enden von einer Folie aus rostfreiem Stahl umhüllt, um eine Verschmutzung durch im Ofen befindliche Stoffe zu verhindern.

Das Sintern dauerte 2 Stunden bei 1250° C. Erhitzt wurde nach dem Zyklus gemäß Fig. 1. Der Zyklus beinhaltete vier Abschnitte. Das Aufheizen des Ofens erfolgte in Stufen von 10°C pro Minute bis auf 600°C, und anschließend mit 5°C/min bis auf 1250°C. Die Temperatur von 1250°C wurde dann 2 Stunden lang gehalten, bevor die Kühlung mit einem Absenken von 10°C/min bis auf Raumtemperatur erfolgte. Durch diesen Heizzyklus werden Phasenänderungen in den einzelnen Temperaturstufen verhindert, ebenso wie ein Überschreiten der Maximaltemperatur.

Das Sintern bei Temperaturen zwischen 800° C und 1600° C über länger als 30 Minuten ist zur Erzeugung des gewünschten Verbundwerkstoffes ebenfalls möglich.

Der Sinterprozeß kann unter Vakuum oder in jeder anderen inerten Atmosphäre durchgeführt werden, so daß es zu keiner Oxidation des Titans während des Verschmelzens von Titan und Graphit kommt.

Nach dem Sintern wurden die Preßlinge entgratet und Wiegemaßnahmen (weight cum height) durchgeführt, um die Dichte der Preßlinge wie folgt zu bestimmen:

$$\text{Dichte des Preßlings} = \frac{\text{Gewicht des Preßlings}}{\text{Volumen des Preßlings}}$$

$$\text{Relative Dichte} = \frac{\text{Dichte des Preßlings}}{\text{Relative Dichte des Gemenges}}$$

Die relative Dichte wird nach der Regel für Gemenge ermittelt, d. h. nach der Summe aller Dichten pro Gewichtseinheit der beiden Bestandteile. Die Dichte von Preßlingen mit 8% und 4% ist in den Tabellen 2 (a) und (b) aufgeführt.

Tabelle 2(a)

Dichte und Porengröße des Ti-8% Graphit Verbundwerkstoffes

Verdichtungsdruck (t/GPa)	Dichte (%)	Porengröße (µm)
5/0,17	66	110
10/0,34	79	71
14/0,48	84	60
18/0,62	88	55

Tabelle 2(b)

Dichte und Porengröße des Ti-4% Graphit Verbundwerkstoffes

Verdichtungsdruck (t/GPa)	Dichte (%)	Porengröße (µm)
5/0,17	62	120
10/0,34	73	80
14/0,48	80	60
18/0,62	84	60

Die Poren der Preßlinge bei 5 t waren groß und zusammenhängend. Die Poren wurden mit zunehmender Verdichtung kleiner und vereinzelter. Es wurden viele Preßlinge unter Verwendung der vorstehenden Technik gefertigt, wobei die Änderungen von Porengröße und Dichte 5% in keinem Fall überstiegen.

VERSCHLEISSFESTIGKEIT DER VERBUNDWERKSTOFFE

Eine auffallende Verbesserung der Verschleißfestigkeit des Titan-Graphit-Gemisches wurde durch Vergleich der Verschleißfestigkeit von reinen Titan-Preßlingen bei Anwendung des jeweils gleichen Verdichtungsdrucks und der Sinterstufen ausgewiesen. Die Abriebtests wurden mittels einer Testvorrichtung durchgeführt, die als Pin-on-disc test rig bekannt ist. Hierbei wurde eine Last von 50 N und eine Gleitgeschwindigkeit von 0,2 m/s angewendet.

Bei Preßlingen mit 4% Graphit wurde eine um das 1,5-fache verbesserte Verschleißfestigkeit festgestellt. Die Verbesserung betrug bis zum 2,5-fachen, wenn der Graphitanteil auf 8% erhöht wurde. Dies ist auf das Vorliegen einer harten Titancarbidphase zurückzuführen, die durch einen galvanischen Gleitfilm aus reinem Graphit ergänzt ist. Darüberhinaus konnte durch den Graphit-Gleitfilm der Reibungskoeffizient reduziert werden. Die Fig. 2(a) und (b) zeigen die typischen Verbesserungen hinsichtlich Verschleiß und Reibung der beschriebenen Verbundwerkstoffe.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines pulver-metallurgischen Verbundwerkstoffes mit drei Phasen aus reinem Titan, Titancarbid und freiem Graphit, dessen Dichte, Verschleißwiderstand und Schmiereigenschaften durch Variierung der Verfahrensparameter bestimmt werden, mit folgenden Verfahrensschritten: Sintern einer Mischung aus Titan- und Graphitpulver mit einem Graphitanteil zwischen 4 bis 8% unter Temperaturen von 800°C bis 1600°C während einer Zeit von etwa einer 1/2 bis 2 h unter einem Verdichtungsdruck von 0,17 bis 0,62 GPa.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterprozeß unter Vakuum durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterprozeß in einer inerten Atmosphäre durchgeführt wird.

4, Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße des reinen Titanpulvers 150 µm beträgt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße des Graphitpulvers 100 µm beträgt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Titanpulver eine unregelmäßige flockenförmige oder faserige Form und/oder das Graphitpulver eine unregelmäßige oder faserige Form aufweisen.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtung in stufenweise ansteigenden Schritten erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern in einem Vakuumofen unter 10^{-6} mbar durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern bei 1250°C während einer Zeit von 2 h erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern bei stufenweise Erhitzung und stufenweise Kühlung erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung in Stufen von 10°C/min bis 600°C, 5°C/min bis 1250°C erfolgt und während 2 h bei diesen Temperaturen gehalten wird, worauf das Kühlen in Stufen von 10°C/min bis zum Erreichen der Raumtemperatur erfolgt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern bei Temperaturen zwischen 800°C und 1600°C während mehr als 30 min erfolgt.

13. Titan — Titancarbid — Graphitverbundwerkstoff hergestellt nach dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

14. Verwendung des Verbundwerkstoffes nach Anspruch 13 als orthopädisches oder anderes Biomaterial zur biomedizintechnischen Anwendung.

15. Verwendung des Verbundwerkstoffes nach Anspruch 13 in anderer ingenieur- und/oder industrietechnischer Anwendung, bei der hochverschleißfestes Material mit Gleiteigenschaften gewünscht ist.

16. Komponente gebildet aus einem Verbundwerkstoff nach Anspruch 13.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

– Leerseite –

Nummer: DE 196 41 023 A1
Int. Cl.[6]: B 22 F 3/10
Offenlegungstag: 10. April 1997

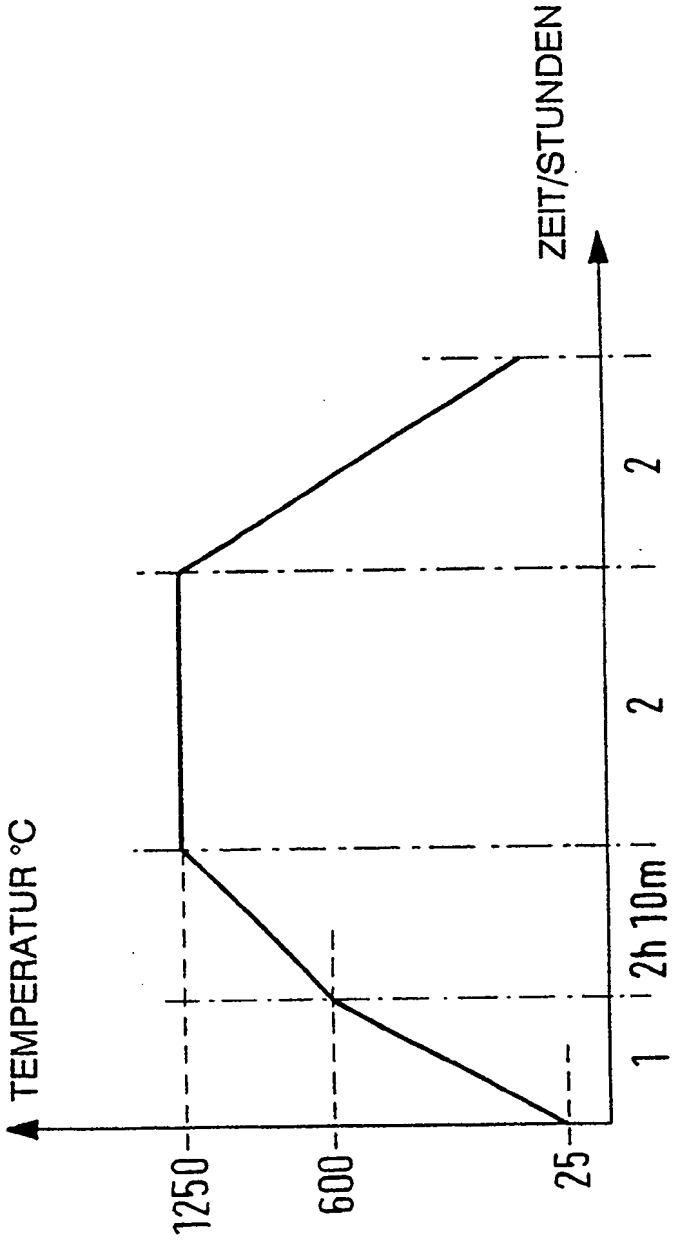


FIG. 1

Nummer: DE 196 41 023 A1
Int. Cl.[6]: B 22 F 3/10
Offenlegungstag: 10. April 1997

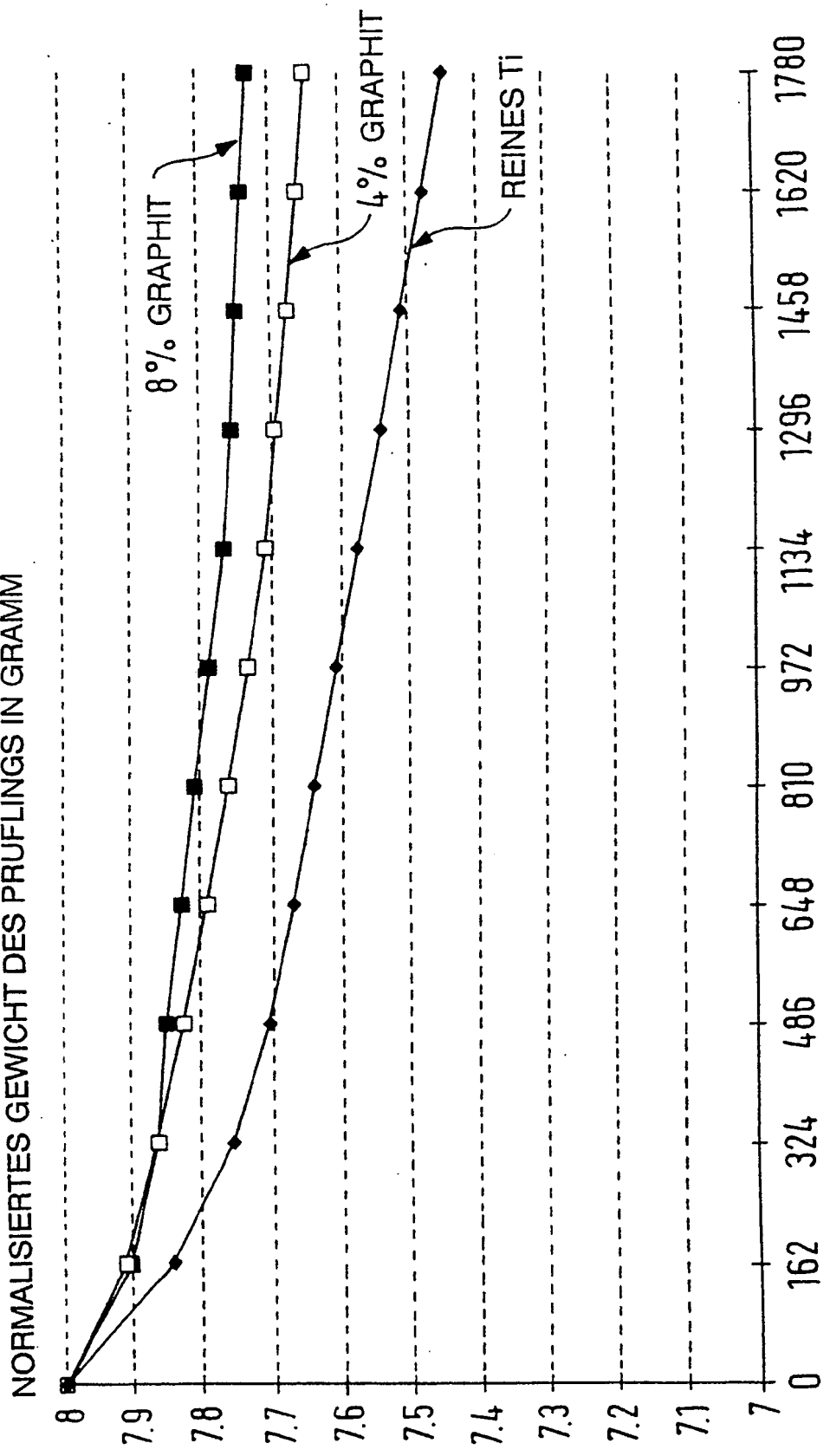


FIG. 2

Nummer: DE 196 41 023 A1
Int. Cl.[6]: B 22 F 3/10
Offenlegungstag: 10. April 1997

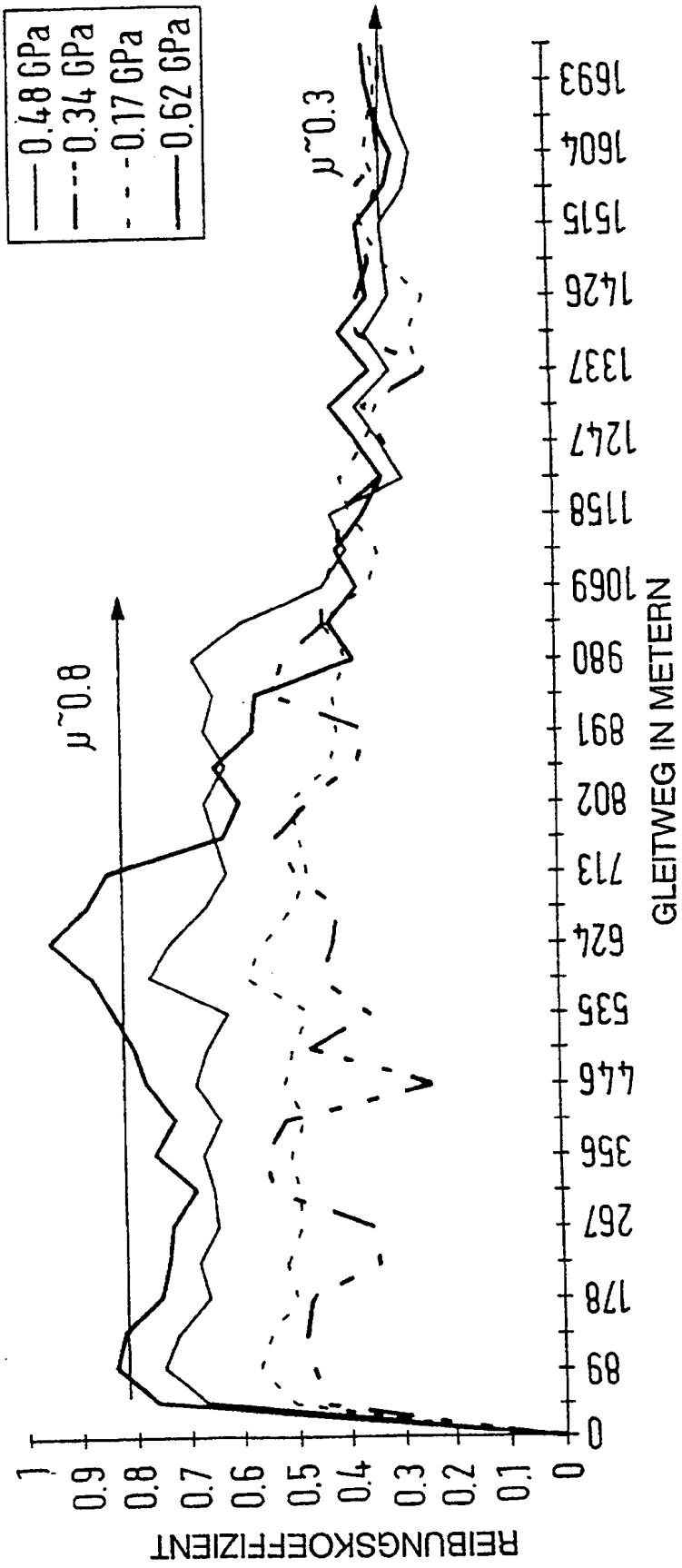


FIG. 3

* ENGLISH EQUIVALENT OF DE 196 41 023 A1

US005758253A

United States Patent [19]

Teoh et al.

[11] Patent Number: 5,758,253

[45] Date of Patent: May 26, 1998

[54] **SINTERED TITANIUM-GRAPHITE COMPOSITE AND METHOD OF MAKING**

[75] Inventors: **Swee Hin Teoh; Rajendran Thampuran; James Cho Hong Goh; Winston Kar Heng Seah**, all of Singapore, Singapore

[73] Assignee: **National University of Singapore**, Singapore, Singapore

[21] Appl. No.: **726,732**

[22] Filed: **Oct. 7, 1996**

[30] **Foreign Application Priority Data**

Oct. 7, 1995 [SG] Singapore 9501510-3

[51] **Int. Cl.**[6] **B22F 3/12**

[52] **U.S. Cl.** **419/2**; 419/11; 419/17; 419/26; 419/38; 419/39; 419/57; 419/45; 419/60; 75/231; 75/237; 75/245; 264/DIG. 36

[58] **Field of Search** 419/2, 17, 11, 419/38, 39, 45, 57, 60, 26; 75/237, 245, 231; D34/155; 424/422, 423; 264/DIG. 36

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,986,212	10/1976	Sauer	3/1.91
4,164,794	8/1979	Spector et al.	3/1.912
4,278,630	7/1981	Scheicher	264/60
4,601,874	7/1986	Marty et al.	419/23
4,659,546	4/1987	Kearns	419/2
4,923,513	5/1990	Ducheyne	75/245
4,931,253	6/1990	Eylon et al.	419/25
5,254,509	10/1993	Gesing et al.	501/93
5,256,368	10/1993	Oden et al.	419/10
5,278,109	1/1994	Ono et al.	501/87
5,336,465	8/1994	Matsunaga et al.	419/2
5,409,518	4/1995	Saito et al.	75/44
5,441,537	8/1995	Kenna	419/2
5,443,510	8/1995	Shetty et al.	419/2

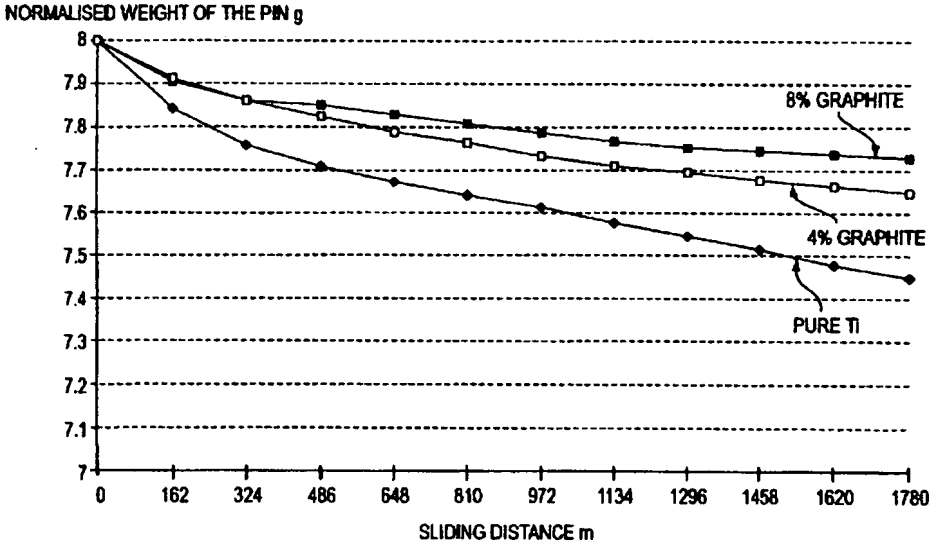
Primary Examiner—Daniel J. Jenkins

Attorney, Agent, or Firm—Lowe, Price, LeBlanc & Becker

[57] **ABSTRACT**

A process for producing sintered titanium-graphite having improved wear resistance and low frictional characteristics is described. The said process which produces titanium-graphite composites having a triphasic structure with controlled porosity and a graphite lubricating film, comprises sintering a mixture of titanium and graphite powders in which the percentage of graphite may vary from 4 to 8 percent at temperatures from about 800° C. to 1600° C., for about ½ to 2 hours, under a compaction pressure of 0.17 to 0.62 MPa. The composites have applications in biomedical engineering and other fields of engineering due to their biocompatibility, strength and improved wear resistance.

6 Claims, 3 Drawing Sheets



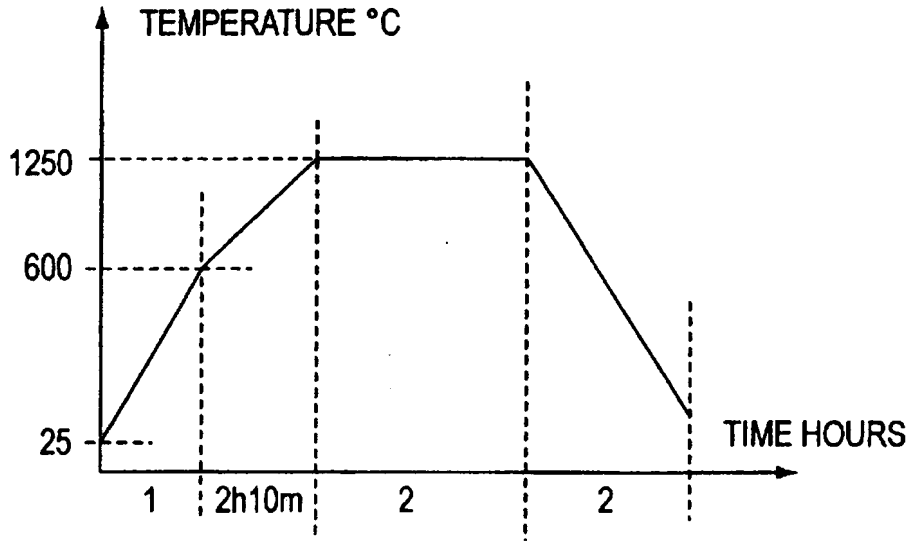


FIG. 1

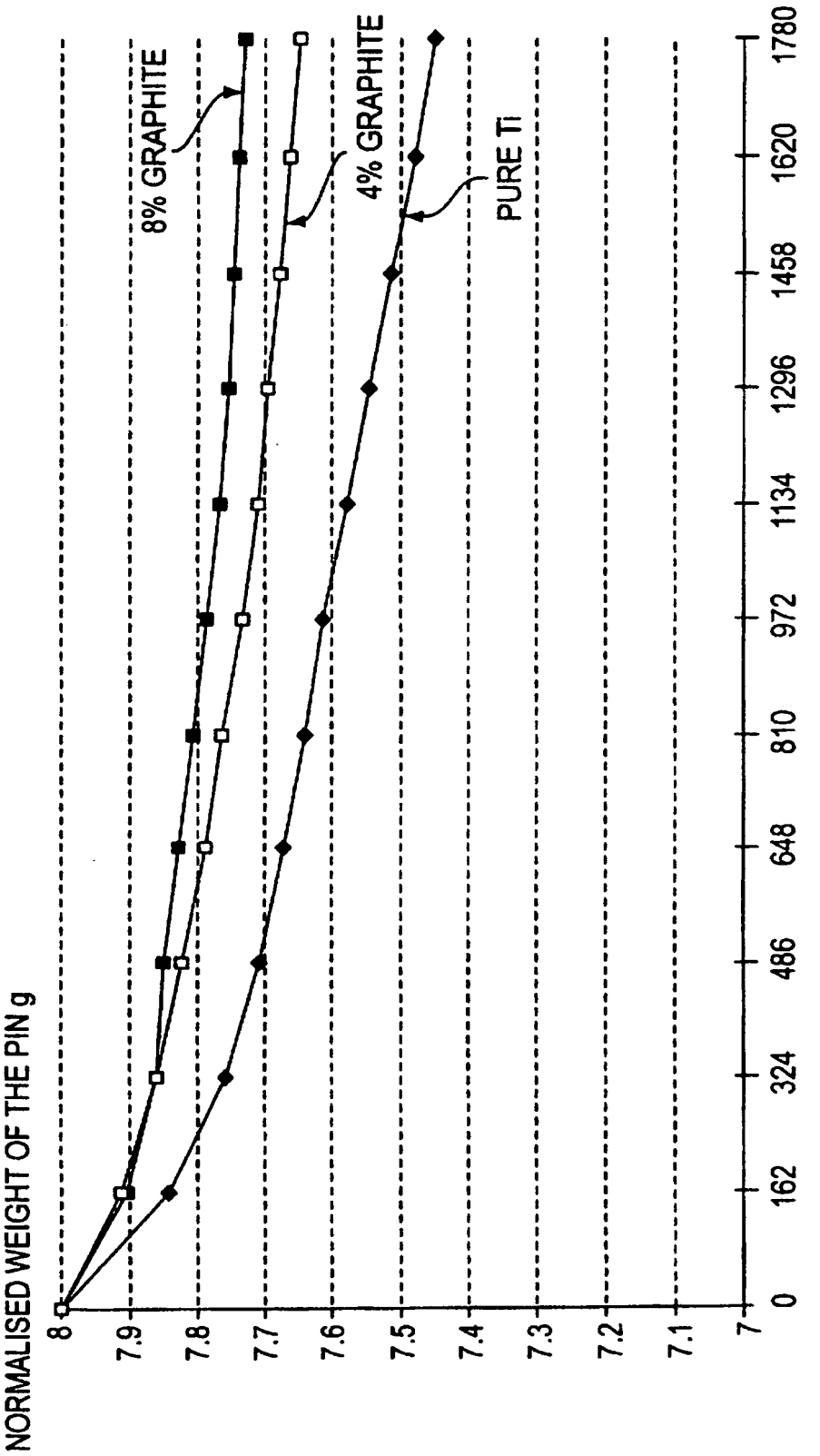

NORMALISED WEIGHT OF THE PIN g
8
7.9
7.8
7.7
7.6
7.5
7.4
7.3
7.2
7.1
7
0
162
324
486
648
810
972
1134
1296
1458
1620
1780
SLIDING DISTANCE m
8% GRAPHITE
4% GRAPHITE
PURE Ti

FIG. 2A

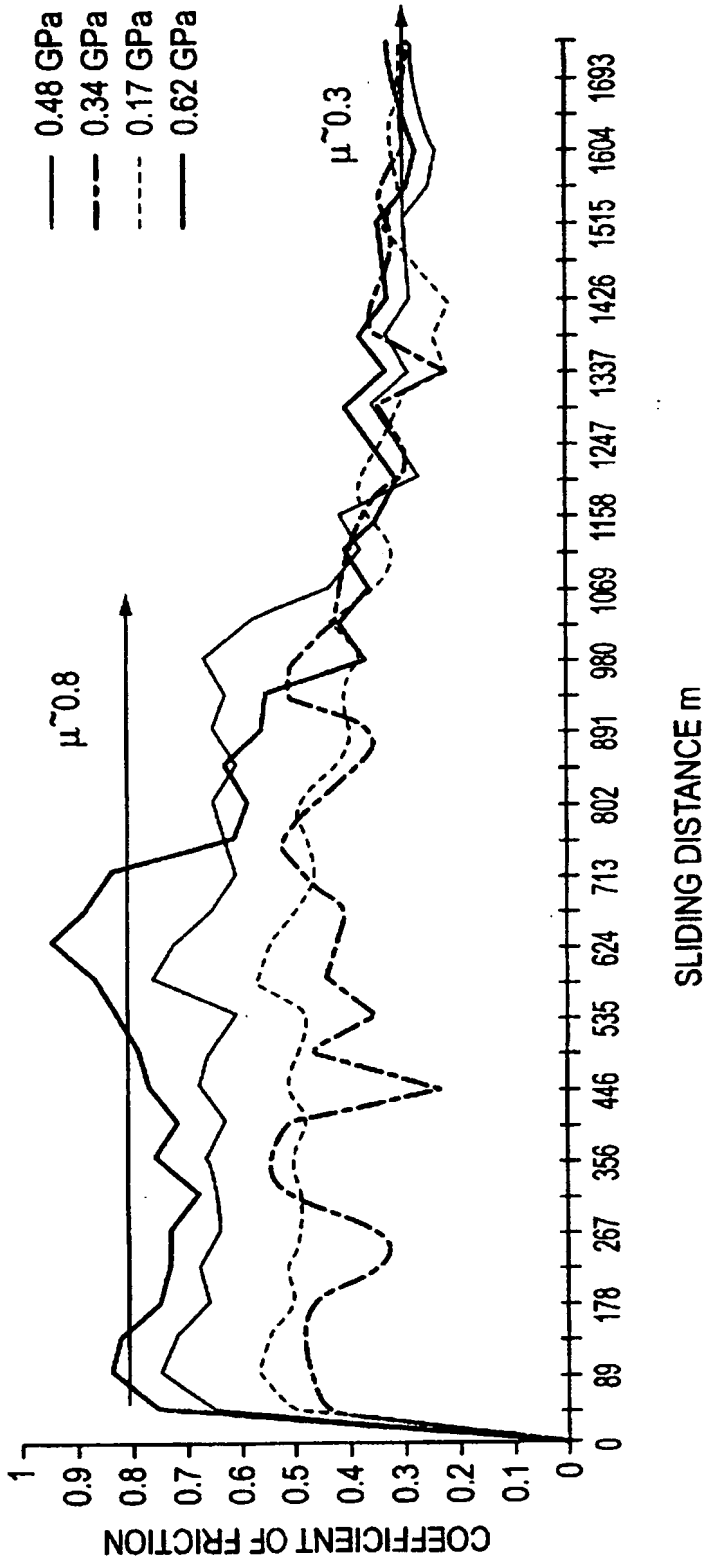

0.48 GPa
0.34 GPa
0.17 GPa
0.62 GPa
μ~0.3
μ~0.8
COEFFICIENT OF FRICTION
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0 89 178 267 356 446 535 624 713 802 891 980 1069 1158 1247 1337 1426 1515 1604 1693
SLIDING DISTANCE m

FIG. 2B

SINTERED TITANIUM-GRAPHITE COMPOSITE AND METHOD OF MAKING

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to a sintered titanium-graphite composite having a triphasic structure, and more specifically, the invention relates to the powder metallurgy process for producing hard-wearing and low frictional characteristics composites having structures that can be porous and with a graphite lubricating film suitable in biomedical and other industrial applications.

BACKGROUND OF THE INVENTION

In many applications notably, subspace, supersonic flight, refractory materials and biomaterials, new concepts in materials processing are required to develop materials designed to function under optimum conditions of temperature, loading and adverse environment. Traditional materials like aluminum and its alloys, titanium and its alloys and steels do have some of the necessary combination of high strength, temperature resistance and high modulus but often require further processing to enhance certain properties such as nitriding on the surface of titanium to improve wear performance. The traditional methods are often expensive and require laborious work to develop the required material properties.

One of the main advantages of powder metallurgy is the low cost needed to fabricate materials. The technology is old but has found use in the applications like oil impregnated-porous bronze bearings. There are two ways in which alloys may be fabricated powder metallurgically, the first, is by sintering powders of the alloys where the final product has often been found to provide significant cost saving compared to other methods and the second, by sintering two or more different powders where control of the sintering process restricts the interdiffusion between the powders and the final product is customised to specific needs.

The kinetics and other aspects of sintering binary powders have been elucidated by many researchers where the objective is essentially to achieve a perfect state of homogenisation between the powders and any element is not left discretized from the bulk. For example, in iron-nickel systems the aim has been to fabricate a homogenous material of iron and nickel as opposed to a precipitated presence of nickel in iron.

Powders of titanium, titanium carbide or graphite in combination with each other have been studied previously but not in the production of a triphase composite. These attempts have generally been to understand the stoichiometric nature of diffusion between these materials. For example, pure titanium and graphite powders have been used with the aim of evaluating the stoichiometric proportions that would lead to complete homogenisation resulting in the fabrication of titanium carbide. Titanium carbide is a well known refractory material with excellent wear properties [6] and attempts such as those cited above have been dedicated to developing this ceramic powder metallurgically.

However, in certain application like in biomaterials, the requirement is a composite that will have phases which maintain the biocompatibility, mechanical strength and still have good wear resistance and frictional properties. Examples of prior art that have been patented where sintered materials have been specifically designed to improve the mechanical strength and abrasion resistance include patents by Kinzoku (JP 55-18508) and Gijutsu and Honbu (JP 56-25946).

If powders of different types were used, the compacts formed due to the material transport of the various powders result in a powder metallurgical system that has different phases. Mixed powders have been in use for many years (German RM., Powder Metallurgical Science, Metal Powder Industries Federation, Princeton, N.Y., 1984) mostly in the development of improved cutting tools.

The main advantage is that components that have "tailor-made" properties can be fabricated.

OBJECT OF THE INVENTION

It is a primary object of this invention to provide a powder metallurgy process for producing sintered titanium—titanium carbide—graphite composites having the various degrees of porosity and wear resistance as desired.

It is another object of this invention to provide a porous, hard-wearing and biocompatible material for use in prostheses in biomedical engineering applications. It is a further object of the invention to provide a titanium-graphite composite whose density, strength, and wear properties may be tailored to other industrial applications.

Other objects, features and advantages of the invention will become apparent from the detailed description which follows, or may be learned from the practice of the invention.

SUMMARY OF THE INVENTION

The development of a wear resistant titanium composite can be achieved by sintering pure titanium and graphite powders. In this system, control of the sintering process enables a triphasic composite to be fabricated that include elements of pure titanium that provides bulk mechanical strength, titanium carbide that provides a hard wear resistance phase and free graphite that has well known lubricating qualities that further enhances the wear resistance and frictional properties of a composite.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 shows a typical heating cycle of the sintering process.

FIG. 2*a* shows the wear performance of the composite as compared to pure sintered titanium.

FIG. 2*b* shows the coefficient of friction of the various 8% graphite composites.

DESCRIPTION OF THE EMBODIMENTS OF THE INVENTION

In this invention pure titanium and graphite powders were mixed, compacted and sintered under the process conditions described below to produce a range of triphasic titanium-graphite composites with high wear resistance and low frictional characteristics.

Graphite is an allotrope of carbon which has well known lubricating properties. The rationale for the use of graphite was to produce a hard, wear resistant titanium carbide phase. By controlling the sintered temperature, carbon atoms migrate to titanium and form titanium carbide. Whilst titanium carbide is a hard material, it has poor mechanical properties in terms of fracture and tensile strength. For this reason, it is beneficial to maintain pure titanium as the bulk element. To achieve this objective, complete dissolution of carbon atoms is prevented by controlling the processing method.

In biomedical applications such as hip and knee prostheses, it is often beneficial to maintain a porous struc-

ture that allows for osseointegration. The sintered compacts developed and described in the following sections have inherent pores to simulate the typical requirements such as those in orthopaedic biomaterials.

Powder selection

Commercially available pure titanium and graphite were used as the component powders. The nominal elements found in the powders are shown in Table 1 (*a*) and (*b*). The mean particle size of the pure titanium powders was 150 μm and the particle shape was irregular, flaky or ligamental. Graphite powders had a mean particle size of 100 μm with irregular and ligamental shapes.

Compacts with compositions of 8% and 4% by weight of graphite were produced. This was done by blending powders with a total weight of 10g. Variations in powder weight were less than 0.005 g. The 10 g portions of titanium and graphite powders were blended in a Y-Cone blender at 30 rpm for 1 hour to ensure that the powders were well mixed.

TABLE 1(a)

Typical composition of trace elements in pure titanium powder

Elements	Composition (ppm) of traces of Titanium
iron	0.2
aluminum	0.2
manganese	0.3
chromium	0.2

TABLE 1(b)

Typical composition of trace elements in pure graphite powder

Elements	Composition (ppm) of traces of Graphite
aluminum	0.2
iron	0.2
manganese	0.3
silicon	0.2

Compaction

Various mixed powders of 8% and 4% graphite were compacted to four different compaction pressures namely, 5, 10, 14 and 18 tons. Compaction was performed in a punch-die set on a hydraulic press. Compaction was carried out in gradual steps of 2, 5, 8, 10, 12, 14, 16 and 18 tons to assist in particle relocation and rearrangement.

Studies on the compaction behaviour of graphite-titanium mixed powders showed that the maximum allowable graphite composition prior to fracture during compaction was around 8%. The second series of compacts with 4% was chosen to assess the influence of graphite on the wear resistance of these composites.

Sintering

Sintering was performed in a vacuum oven (carbolite) at 10^{-6} mbars. The compacts were placed in a ceramic tube (=10 cm in length) and the ends were encased in a stainless steel foil to prevent contamination from elements inside the oven.

Sintering was performed at 1250° C. for 2 hours. The heating cycle was performed as shown in FIG. 1. There were four stages to the heating cycle. The furnace was initially heated at a rate of 10° C./min up to 600° C., and then heated at 5° C./min up to 1250° C. The temperature was then maintained at 1250° C. for 2 hours before cooling at a rate of 10° C./min to room temperature. This heating cycle prevents phase changes occurring in different regimes of heating rates and also overshooting of the maximum temperature.

Sintering at temperatures that range from 800° C. to 1600° C. for duration of more than 30 minutes may also be used to produce the desired composite.

The environment during sintering may be a vacuum or any other inert condition such that oxidation of the titanium does not take place during the diffusion of titanium and graphite.

After sintering, the compacts were deburred and weight cum height measurements were taken to evaluate the density of the compacts as follows;

$$\text{Density of the compact} = \frac{\text{Weight of compact}}{\text{Volume of compact}}$$

$$\text{Relative Density} = \frac{\text{Density of compacts}}{\text{Relative density of the composite}}$$

Relative density is evaluated from the rule of mixtures which is the sum of the densities, by weight, of the two components. The densities of the 8% and 4% compacts are given in Tables 2(*a*) and (*b*).

TABLE 2(a)

Density and Pore Size of the Ti-8% Graphite Composite

Pressure of Compaction (tons/GPa)	Density (%)	Pore Size (μm)
5/0.17	66	110
10/0.34	79	71
14/0.48	84	60
18/0.62	88	55

TABLE 2(b)

Density and Pore Size of the Ti-4% Graphite Composite

Pressure of Compaction (tons/GPa)	Density (%)	Pore Size (μm)
5/0.17	62	120
10/0.34	73	80
14/0.48	80	60
18/0.62	84	60

The pores in the 5 ton compacts were large and interconnected. The pores became smaller and more isolated with increasing densification. Numerous compacts were fabricated using the above mentioned technique and the pore size and densities did not vary by more than 5%.

Wear resistance of the composites

A marked improvement in the wear resistance of the titanium-graphite system has been demonstrated by comparing the wear rates with those of pure titanium compacts under the same compaction pressures and sintering regimes. The wear tests were performed on a pin-on-disc test rig with a load of 50N and a sliding speed of 0.2 m/s.

With compacts of 4% graphite, wear improvements of up to 1.5 times have been observed. An increase in wear resistance of up to 2.5 times can be demonstrated by increasing the composition of graphite to 8%. This is attributed to the presence of a hard titanium carbide phase that is supplemented by a lubricating sacrificial film of pure graphite. In addition, the lubricating graphite film reduced the coefficient of friction. FIG. 2 (*a*) and (*b*) show the typical improvements in wear and friction of the composites.

We claim:

1. A process for producing a powder metallurgy composite with three phases including pure titanium, titanium carbide and free graphite comprising the steps of:

sintering a mixture of titanium and graphite powders at about 800° C. to about 1600° C. for about 0.5 to about

2 hours wherein the percentage of graphite varies from about 4 to about 8 percent.

2. The process of claim 1, wherein the sintering process is carried out in vacuum.

3. The process of claim 1 wherein the sintering process is carried out in an inert atmosphere.

4. A titanium—titanium carbide—graphite composite produced under the process in claim 1.

5. A method for producing an orthopaedic or other biomaterial comprising the step of providing the composite of claim 4 and forming said composite into an orthopaedic or other biomaterial.

6. A biomaterial comprising the composite of claim 4 which is wear resistant with lubricating properties.

* * * * *